

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2002-220215

(43) Date of publication of application : 09.08.2002

(51) Int.Cl. C01B 31/02  
H01J 9/02  
H01J 29/04

(21) Application number : 2001-353793 (71) Applicant : FUTABA CORP  
TAKIGAWA HIROSHI

(22) Date of filing : 19.11.2001 (72) Inventor : TAKIGAWA HIROSHI  
HIBI YOSHIHIKO  
ITO SHIGEO

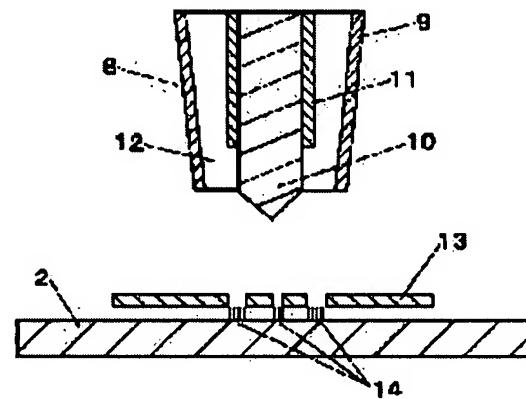
(30) Priority

Priority number : 2000353659 Priority date : 21.11.2000 Priority country : JP

(54) METHOD FOR MANUFACTURING NANO CARBON AND NANO CARBON MANUFACTURED BY THE METHOD, DEVICE FOR MANUFACTURING NANO CARBON, METHOD OF PATTERNING NANO CARBON AND NANO CARBON BASE MATERIAL PATTERNED BY USE OF THE METHOD AND ELECTRON EMISSION SOURCE USING THE PATTERNED NANO CARBON BASE MATERIAL

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and a device for manufacturing an electron emission source by instantaneously transforming a surface of an arc discharged material consisting mainly of graphite into nano carbon by an arc discharge which does not necessarily require process vessels and the like but a welding arc torch or a similarly structured device and a method and a device for manufacturing a patterned electron emission source by transforming a part or parts of the surface of the arc discharged material into nano carbon.



SOLUTION: A torch electrode 10 of an arc torch 1 which

is the first electrode and an arc discharged material 2 using a graphite plate which is the second electrode are placed in the air facing each other. An arc discharge is generated by impressing electric potential between the torch electrode 10 and the arc discharged material 2. The graphite of the predetermined part of the material 2 is transformed into nano carbon by an arc discharge.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 25.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3602092

[Date of registration] 01.10.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The manufacture approach of the nano carbon characterized by having the process which carries out opposite arrangement of the 1st electrode and the 2nd electrode which uses a carbon material as a principal component in atmospheric air, the process which an electrical potential difference is impressed [ process ] between said 1st electrode and said 2nd electrode, and generates arc discharge, and the process which changes the carbon material of the predetermined field of said 2nd electrode into nano carbon by said arc discharge.

[Claim 2] The manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 which said 1st electrode is a torch electrode prepared in the arc torch, and is characterized by having the process which changes the carbon material of the predetermined field of said 2nd electrode into nano carbon by said arc discharge, making this torch electrode and said 2nd electrode displaced relatively.

[Claim 3] The manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 or 2 characterized by changing the carbon material of the predetermined field of said 2nd electrode into nano carbon by said arc discharge while said 2nd electrode is prepared in the base material front face, holds this base material by the cooling member and cools said base material by this cooling member.

[Claim 4] The manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 or 2 characterized by changing the carbon material of the predetermined field of said 2nd electrode into nano carbon by said arc discharge while covering at least the arc discharge field generated between said 1st electrode, said 2nd electrode, and two electrodes by the encapsulation member.

[Claim 5] The manufacture approach of nano carbon according to claim 1 or 2 that the carbon material of said 2nd electrode is characterized by being in any of a graphite, activated carbon, and amorphous carbon.

[Claim 6] The manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 or 2 characterized by the carbon material containing the carbon material with which said 2nd electrode contains the catalyst metal, the carbon material with which the catalyst metal is formed in the front face, B, and a catalyst metal, the carbon material with which B is formed in the front face or B, and a catalyst metal being in any of the carbon material currently formed in the front face.

[Claim 7] Said catalyst metal Li, B, Mg, aluminum, Si, P, S, K, calcium, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, germanium, As, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, In, Sn, Sb, La, Hf, Ta, W, Os, Pt, Or the manufacture approach of the nano carbon according to claim 6 characterized by being these oxides, a nitride, carbide, a sulfide, a chloride, a sulfuric-acid compound, nitric-acid compounds, or those mixture.

[Claim 8] Claim 1 characterized by performing said arc discharge while supplying specific gas to the generating field of said arc discharge, 2, or the manufacture approach of nano carbon given in four.

[Claim 9] The manufacture approach of nano carbon according to claim 8 that said specific gas is characterized by being rare gas, such as Ar and helium, air, nitrogen gas, carbon dioxide gas, oxygen gas, hydrogen gas, or these mixed gas.

[Claim 10] The manufacture approach of nano carbon according to claim 1 or 2 that said 1st electrode is

characterized by using a graphite or W (tungsten) as a principal component.

[Claim 11] The manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 or 2 characterized by operating said arc discharge by a direct current or the direct-current pulse, and making said 2nd electrode into the anode plate of arc discharge.

[Claim 12] The manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 or 2 characterized by operating said arc discharge by an alternating current or the alternating current pulse.

[Claim 13] Nano carbon manufactured using the approach of 12 claim 1 thru/or given in any 1 term.

[Claim 14] The electrode with which it comes to hold the 2nd electrode with which the carbon material or catalyst metal containing the 1st electrode, and a carbon material or a catalyst metal uses as a principal component the carbon material currently formed in the front face in atmospheric air at predetermined interval, The arcing means which consists of a power source for impressing an electrical potential difference between said 1st electrode and said 2nd electrode, making the predetermined field of said 2nd electrode generate arc discharge, and changing the carbon material of this predetermined field into nano carbon by this arc discharge, The manufacturing installation of the nano carbon characterized by having a specific gas supply means to supply specific gas to the generating field of said arc discharge.

[Claim 15] Having further a migration means for the 1st electrode to be a torch electrode prepared in the arc torch, and to make this torch electrode and said 2nd electrode displaced relatively, and making said torch electrode and said 2nd electrode displaced relatively The manufacturing installation of the nano carbon according to claim 14 characterized by impressing an electrical potential difference between said torch electrode and said 2nd electrode, making the predetermined field of said 2nd electrode generate arc discharge, and changing the carbon material of this predetermined field into nano carbon by this arc discharge.

[Claim 16] The manufacturing installation of the nano carbon according to claim 14 or 15 with which a maintenance means for said 2nd electrode to be prepared in the base material front face, and to hold said 1st electrode and said 2nd electrode at intervals of predetermined is characterized by having a cooling means for cooling said base material.

[Claim 17] The manufacturing installation of the nano carbon according to claim 14 or 15 characterized by having a wrap encapsulation means for the arc discharge field generated between said 1st electrode, said 2nd electrode, and two electrodes at least.

[Claim 18] The patterning approach of the nano carbon characterized by to have the process which carries out opposite arrangement of the 1st electrode and the 2nd electrode which uses a carbon material as a principal component in atmospheric air, the process which an electrical potential difference is impressed [ process ] between said 1st electrode and said 2nd electrode, and generates arc discharge, and the process which changes the carbon material of the predetermined field of said 2nd electrode into nano carbon by said arc discharge while making said 1st electrode and said 2nd electrode displaced relatively.

[Claim 19] The process which carries out opposite arrangement of the 2nd electrode with which the catalyst metal formed the carbon material containing the catalyst metal formed the 1st electrode, the carbon material formed in the shape of [ of arbitration ] a pattern, or in the shape of [ of arbitration ] a pattern or in the shape of [ of arbitration ] a pattern uses as a principal component the carbon material currently formed in the front face in atmospheric air, The patterning approach of the nano carbon characterized by having the process which an electrical potential difference is impressed [ process ] between said 1st electrode and said 2nd electrode, and generates arc discharge, and the process which changes the carbon material of the predetermined field of said 2nd electrode into nano carbon by said arc discharge.

[Claim 20] The process which carries out opposite arrangement of the 1st electrode and the 2nd electrode which uses a carbon material as a principal component in atmospheric air, The process which arranges the mask which had the opening pattern of arbitration in the front face of said 2nd electrode, The patterning approach of the nano carbon characterized by having the process which an electrical potential difference is impressed [ process ] between said 1st electrode and said 2nd electrode, and

generates arc discharge, and the process which changes the carbon material of the predetermined field of said 2nd electrode corresponding to the opening part of said mask into nano carbon by said arc discharge.

[Claim 21] The patterning approach of claim 18 characterized by said 1st electrode being a torch electrode prepared in the arc torch thru/or the nano carbon of 20 given in any 1 term.

[Claim 22] The nano carbon base material patternized using the approach of 21 claim 18 thru/or given in any 1 term.

[Claim 23] The source of electron emission characterized by using the patternized nano carbon base material according to claim 22.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the source of electron emission using the nano carbon base material patternized using the patternizing approach of the manufacturing installation of the nano carbon manufactured using the manufacture approach of nano carbon, and its approach, and nano carbon, and nano carbon, and its approach, and its patternized nano carbon base material.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] The source of field electron emission is long lasting at energy saving compared with the source of thermionic emission which needed heating. There is a nanotube besides semi-conductors, such as silicon, and a metal like Mo and W in the ingredient of current and the source of field electron emission. In order to present the description that a nanotube has sufficient size and sufficient sharpness for itself to centralize electric field, and is chemically stable, and the mechanical strength is also excellent especially, it is promising as a source of field electron emission.

[0003] There are the laser ablation method, an arc discharge method between the graphite electrodes in inert gas, a CVD method (Chemical Vapor Deposition) that used hydrocarbon gas in the manufacture approach of the conventional nanotube. Especially, the nanotube manufactured by the arc discharge method has few defects of atomic arrangement, and they are suitable for it in the source of field electron emission.

[0004] The process of the conventional arc discharge method is as follows. After counteracting in a container and arranging two graphite electrodes, a container is once exhausted, inert gas is introduced after that, and an arc is generated. The anode plate of an arc evaporates violently, and generates soot, and is deposited on a cathode surface. An arc is made to maintain several minutes or more, atmospheric-air release of the equipment is carried out after that, a cathode deposit is taken out or cathode deposits are collected.

[0005] The cathode deposit consists of soft porn containing a nanotube, and hard shell which does not contain a nanotube. In addition, when the graphite containing a catalyst metal is used for an anode plate, a nanotube exists in soot. A nanotube is picked out from soft porn or soot, the nanotube is \*\*\*\*(ed) to a substrate, and it is considered as the source of electron emission.

**[0006]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical-problem point of the source manufacture of electron emission which consists of the manufacture of nano carbon, such as a nanotube, and this nano carbon in the conventional arc discharge method is as follows.

[0007] A vacuum housing, evacuation equipment, and inert gas installation equipment are required, and equipment cost is comparatively high. Exhaust air and atmospheric-air release must be repeated and a process is long. After process termination, in order to have to carry out recovery of a cathode deposit or recovery of soot, and cleaning of equipment, it is unsuitable for continuation mass production method. Moreover, in order to create the electron emission component using the nano carbon generated by this approach, there is also a problem that further many processes, such as \*\*\*\* to separation with soft porn

and hard shell, isolation from soot, purification, and a substrate, are required.

[0008] This invention does not necessarily need a process vessel etc., but by the arc discharge using equipment with the arc torch for welding, or similar structure, it carries out the front face of the arc-ed material which used the graphite as the principal component in an instant, is made to deform into nano carbon (for a nanotube to also be included), offers the approach for creating the source of electron emission, and offers the manufacturing installation. Furthermore, the approach of manufacturing a part of arc-ed material front face or the source of electron emission by which was made deforming into nano carbon partially and pattern NINGU was carried out is offered, and the manufacturing installation is offered.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 1 is characterized by to have the process which carries out opposite arrangement of the 1st electrode and the 2nd electrode which uses a carbon material as a principal component in atmospheric air, the process which an electrical potential difference is impressed [ process ] between said 1st electrode and said 2nd electrode, and generates arc discharge, and the process which changes the carbon material of the predetermined field of said 2nd electrode into nano carbon by said arc discharge.

[0010] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 2 is the torch electrode with which said 1st electrode was prepared in the arc torch, and it is characterized by having the process which changes the carbon material of the predetermined field of said 2nd electrode into nano carbon by said arc discharge, making this torch electrode and said 2nd electrode displaced relatively.

[0011] In the manufacture approach of nano carbon according to claim 1 or 2, the manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 3 is characterized by changing the carbon material of the predetermined field of said 2nd electrode into nano carbon by said arc discharge, while said 2nd electrode is prepared in the base material front face, holds this base material by the cooling member and cools said base material by this cooling member.

[0012] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 4 is characterized by changing the carbon material of the predetermined field of said 2nd electrode into nano carbon by said arc discharge in the manufacture approach of nano carbon according to claim 1 or 2, covering at least the arc discharge field generated between said 1st electrode, said 2nd electrode, and two electrodes by the encapsulation member.

[0013] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 5 is characterized by the carbon material of said 2nd electrode being in any of a graphite, activated carbon, and amorphous carbon in the manufacture approach of nano carbon according to claim 1 or 2.

[0014] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 6 In the manufacture approach of nano carbon according to claim 1 or 2 said 2nd electrode The carbon material containing the carbon material containing a catalyst metal, the carbon material with which the catalyst metal is formed in the front face, B, and a catalyst metal, the carbon material with which B is formed in the front face or B, and a catalyst metal are characterized by being in any of the carbon material currently formed in the front face.

[0015] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 7 In the manufacture approach of nano carbon according to claim 6 said catalyst metal Li, B, Mg, aluminum, Si, P, S, K, calcium, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, germanium, As, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, In, Sn, Sb, La, Hf, Ta, W, Os, Pt, Or it is characterized by being these oxides, a nitride, carbide, a sulfide, a chloride, a sulfuric-acid compound, nitric-acid compounds, or those mixture.

[0016] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 8 is characterized by performing said arc discharge in the manufacture approach of nano carbon claim 1, 2, or given in four, supplying specific gas to the generating field of said arc discharge.

[0017] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 9 is characterized by said specific gas being rare gas, such as Ar and helium, air, nitrogen gas, carbon dioxide gas, oxygen gas, hydrogen gas, or these mixed gas in the manufacture approach of nano carbon according to claim 8.

[0018] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 10 is characterized by said 1st

electrode using a graphite or W (tungsten) as a principal component in the manufacture approach of nano carbon according to claim 1 or 2.

[0019] In the manufacture approach of nano carbon according to claim 1 or 2, the manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 11 operates said arc discharge by a direct current or the direct-current pulse, and is characterized by making said 2nd electrode into the anode plate of arc discharge.

[0020] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 12 is characterized by operating said arc discharge by an alternating current or the alternating current pulse in the manufacture approach of nano carbon according to claim 1 or 2.

[0021] The nano carbon indicated by claim 13 is characterized by being manufactured using the approach of 12 claim 1 thru/or given in any 1 term.

[0022] The manufacturing installation of the nano carbon indicated by claim 14 The electrode with which it comes to hold the 2nd electrode with which the carbon material or catalyst metal containing the 1st electrode, and a carbon material or a catalyst metal uses as a principal component the carbon material currently formed in the front face in atmospheric air at predetermined interval, The arcing means which consists of a power source for impressing an electrical potential difference between said 1st electrode and said 2nd electrode, making the predetermined field of said 2nd electrode generate arc discharge, and changing the carbon material of this predetermined field into nano carbon by this arc discharge, It is characterized by having a specific gas supply means to supply specific gas to the generating field of said arc discharge.

[0023] The manufacturing installation of the nano carbon indicated by claim 15 It is the torch electrode with which the 1st electrode was prepared in the arc torch in the manufacturing installation of nano carbon according to claim 14. Having further a migration means to make this torch electrode and said 2nd electrode displaced relatively, and making said torch electrode and said 2nd electrode displaced relatively Impress an electrical potential difference between said torch electrode and said 2nd electrode, the predetermined field of said 2nd electrode is made to generate arc discharge, and it is characterized by changing the carbon material of this predetermined field into nano carbon by this arc discharge.

[0024] In the manufacturing installation of nano carbon according to claim 14 or 15, as for the manufacturing installation of the nano carbon indicated by claim 16, a maintenance means by which said 2nd electrode is prepared in the base material front face, and holds said 1st electrode and said 2nd electrode at intervals of predetermined is characterized by having a cooling means for cooling said base material.

[0025] The manufacturing installation of the nano carbon indicated by claim 17 is characterized by having a wrap encapsulation means for the arc discharge field generated between said 1st electrode, said 2nd electrode, and two electrodes at least in the manufacturing installation of nano carbon according to claim 14 or 15.

[0026] The patterning approach of the nano carbon indicated by claim 18 The process which carries out opposite arrangement of the 1st electrode and the 2nd electrode which uses a carbon material as a principal component in atmospheric air, It is characterized by having the process which an electrical potential difference is impressed [ process ] between said 1st electrode and said 2nd electrode, and generates arc discharge, and the process which changes the carbon material of the predetermined field of said 2nd electrode into nano carbon by said arc discharge while making said 1st electrode and said 2nd electrode displaced relatively.

[0027] The patterning approach of the nano carbon indicated by claim 19 The process which carries out opposite arrangement of the 2nd electrode with which the catalyst metal formed the carbon material containing the catalyst metal formed the 1st electrode, the carbon material formed in the shape of [ of arbitration ] a pattern, or in the shape of [ of arbitration ] a pattern or in the shape of [ of arbitration ] a pattern uses as a principal component the carbon material currently formed in the front face in atmospheric air, It is characterized by having the process which an electrical potential difference is impressed [ process ] between said 1st electrode and said 2nd electrode, and generates arc discharge, and the process which changes the carbon material of the predetermined field of said 2nd electrode into nano carbon by said arc discharge.

[0028] The patterning approach of the nano carbon indicated by claim 20 The process which carries out opposite arrangement of the 1st electrode and the 2nd electrode which uses a carbon material as a principal component in atmospheric air, The process which arranges the mask which had the opening pattern of arbitration in the front face of said 2nd electrode, It is characterized by having the process which an electrical potential difference is impressed [ process ] between said 1st electrode and said 2nd electrode, and generates arc discharge, and the process which changes the carbon material of the predetermined field of said 2nd electrode corresponding to the opening part of said mask into nano carbon by said arc discharge.

[0029] The patterning approach of the nano carbon indicated by claim 21 is characterized by said 1st electrode being a torch electrode prepared in the arc torch in the patterning approach of claim 18 thru/or the nano carbon of 20 given in any 1 term.

[0030] The nano carbon base material indicated by claim 22 is characterized by being patternized using the approach of 21 claim 18 thru/or given in any 1 term.

[0031] The source of electron emission indicated by claim 23 is characterized by using the patternized nano carbon base material according to claim 22.

[0032]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail based on a drawing. In addition, this invention is not necessarily limited to the configuration of illustration, and it is needless to say for various design changes to be possible.

[0033] Moreover, in this invention, a carbon nanotube, a carbon nano fiber, a carbon nano particle, a nano horn, CN nanotube, CN (nano) fiber, CN nano particle, a BCN nanotube, a BCN (nano) fiber, BCN nano particles, or such mixture will be packed, and it will be called nano carbon.

[0034] Drawing 1 is the outline model of the manufacture (patternizing) equipment used for the nano carbon patterning method, the nano carbon manufacturing method, the nano carbon, the nano carbon base material, and the source manufacturing method of electron emission which are 1 operation gestalt of this invention. This operation gestalt carries out short-time generating of the arc discharge to arc-ed material using the arc torch for welding (inert gas shielded arc welding) and power sources (welding source), such as general-purpose TIG, into atmospheric air, an atmospheric pressure, or a predetermined gas ambient atmosphere. Instead of a TIG arc torch, a MIG (metal-electrode-inert-gas) torch etc. may be used. Moreover, equipment with structure similar to a TIG arc torch may be used.

[0035] TIG arc welding is a welding process which is usually among an inert gas encapsulation, is made to generate arc discharge between non-exhausting W (tungsten) electrode and a base material, and is performed by adding a restoration metal independently [ when required ].

[0036] The arc torch 1 for welding which has the torch electrode 10 which uses the equipment of this invention as the 1st electrode as shown in drawing 1 , The arc-ed material 2 used as the 2nd electrode which countered said arc torch 1 and has been arranged, The power source 5 for welding which an electrical potential difference is impressed [ power source ] between the water-cooled bench 3 holding said arc-ed material 2, and said arc torch 1 and said arc-ed material 2 (for example, a point-of-contact arc, high-voltage impression, RF impression, etc. are raised), and generates an arc 4, It consists of the gas governors and flowmeters 7 which adjust the flow rate of the predetermined gas from the chemical cylinder 6 which is the source of gas supply which supplies predetermined gas, and said chemical cylinder 6 to said arc torch 1. Moreover, 8 shows the point of the arc torch 1.

[0037] Drawing 2 is the expanded sectional view of the point 8 of the arc torch 1 in the manufacture (patternizing) equipment of the nano carbon shown in drawing 1 . As shown in drawing 2 , the point 8 of the arc torch 1 is the space between the nozzle 9 of the arc torch 1, the torch electrode 10 used as the 1st electrode which consists of a tungsten etc., the electrode holder 11 holding said torch electrode 10, and said nozzle 9 and said electrode holder 11, and consists of passage of the encapsulation gas 12 supplied to the arc 4 generated between said arc torch 1 and said arc-ed material 2.

[0038] The general-purpose power source 5 for TIG arc welding is the structure which passes gas 12 on the arc torch 1, and usually supplies argon (Ar) gas. In manufacture of nano carbon, especially the class of gas to be used is not limited, passes carbon dioxide gas, such as rare gas, such as an argon (Ar) and

helium (helium), air, nitrogen (N<sub>2</sub>) gas, and a carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), oxygen (O<sub>2</sub>) gas, hydrogen (H<sub>2</sub>) gas, or these mixed gas, and does not interfere. Moreover, it is not necessary to pass anything. However, it is more more desirable to pass gas 12 on the arc torch 1. Since there is little possibility that the generated nano carbon will be destroyed from nano carbon and rare gas not producing a chemical reaction when rare gas is used especially, it is most desirable to use rare gas. That is, in atmospheric air, since possibility, i.e., possibility that the generated nano carbon will gasify or deteriorate, that the oxygen in nano carbon and atmospheric air etc. will produce a chemical reaction is high, it is very effective to use rare gas and to prevent this reaction.

[0039] Therefore, a container is the inside of the easy container which is an encapsulation means to prevent the effect of the convection current resulting from a wind etc. when you want to carry out in inert gas, in order to maintain clarification and the ambient atmosphere of a work site at stability, although it is unnecessary (a vacuum housing and a pressurization container are sufficient.) fundamentally. Moreover, the container or the container of an open sand mold of closed mold is sufficient. The whole equipment containing the activity section may be put in. Although especially the pressure in a container (envelope) is not limited, from the field of operability, atmospheric pressure order is good.

[0040] In the usual TIG arc welding, W electrode containing thorium or W electrode containing a cerium is used for the torch electrode 10. It is better to use a pure graphite for the torch electrode 10, in order to avoid that the melting particle of W adheres to the arc-ed material 2 as drop let in manufacture of nano carbon, although those electrodes may be used. Although especially the path of the torch electrode 10 is not limited, in order to use a general-purpose torch, about 1-7mm is good.

[0041] Furthermore, as for the metal electrode holder 11, it is desirable like a general-purpose TIG-arc-welding torch to carry out water cooling. When continuous (or intermittently long duration) generating of the arc 4 is carried out for composition of the nano carbon of a large area, or continuous mass production method, the torch electrode 10 and electrode holder 11 which are the 1st electrode will be heated too much. Consequently, possibility that consumption of the torch electrode 10 will become intense, and electrode holder 11 the very thing will be damaged arises. If an electrode holder 11 is cooled by passing gas 12 (specific gas) on the arc torch 1 etc., it is lost that electrode holder 11 the very thing is damaged with heating, and since the torch electrode 10 is also cooled with an electrode holder 11, consumption of an electrode will be controlled further.

[0042] The arc-ed material 2 which uses as a principal component the graphite which should be carried out in nano carbon-ized processing (that is, the carbon material was included in large quantities) is the counterelectrode of the torch electrode 10. As this carbon material, a graphite, activated carbon, amorphous carbon, etc. are usable. Although the size of the arc-ed material 2 is not limited, 0.1-5mm is suitable for thickness. Moreover, it is better to process it on the water-cooled bench 3 which is the electrode base by which water cooling was carried out, in order to protect the arc-ed material 2 from the heat of an arc 4 (that is, possibility that the arc-ed material 2 by the heat of an arc 4 will be destroyed is reduced) and to cool the arc-ed material 2.

[0043] Although the arc-ed material 2 may often be dried, it does not interfere, even if moisture is included. However, it is more more desirable to be dry, since the energy of an arc 4 will be absorbed by evaporation of moisture and will stop being able to raise temperature of an evaporation part easily, if the arc-ed material 2 contains moisture. On the contrary, when the arc-ed material 2 has got wet, it is moist, moisture is included or it is underwater, heating of the arc-ed material 2 by the arc 4 can be prevented. In order to prevent heating of the arc-ed material 2 similarly, direct water cooling of the arc-ed material 2 can be carried out, or oil quenching can be carried out. Moreover, cooling media, such as water and carbon dioxide gas, can be sprayed on the arc-ed material 2, or can carry out a spray.

[0044] Less than [ about 3 seconds or it ] is enough as the conducting period of an arc 4. Especially when it receives the same predetermined field, it is satisfactory now. Since an arc-ed ingredient evaporates and surface smoothness is lost although nano carbon can be manufactured even if it continues more than it and discharge, in the source of electron emission, it becomes unsuitable. Moreover, although an arc current can be used in the large range of 5A-500A, in order not to destroy the

arc-ed material 2, 30A-300A are suitable. Although the frequency is not limited when operating an arc 4 by pulse current, it sees from the actual condition of a general-purpose power source, and 1Hz - 500Hz is suitable. 0.1-10mm is suitable for the distance of the arc torch 1 and the arc-ed material 2.

Furthermore, when moving relatively and continuously the arc torch 1 and the arc-ed material 2 (i.e., when generating an arc 4 continuously so that the part where the arc-ed material 2 differs may be traced), the conducting period of an arc 4 is not limited. An arc 4 is made to discharge continuously, or it carries out continuation migration, it is made to discharge intermittently intermittently and the discharge field which maintained the optimal distance for manufacture of nano carbon may be formed in the shape of the line of discontinuity.

[0045] When operating an arc 4 by a direct current or the direct-current pulse, the conditions which manufacture nano carbon on the front face of a pure graphite are very narrow. However, if the graphite which contained the ingredient containing a catalyst metal etc. as arc-ed material 2 is used, a lot of nano carbon can manufacture on the front face. Li, B, Mg, aluminum, Si, P, S, K, calcium, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, germanium, As, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, In, Sn, Sb, La, Hf, Ta, W, Os, Pt(s), or such mixture can be used for this catalyst metal.

[0046] In order to make a graphite contain, these metal itself or an oxide, a nitride, carbide, a sulfide, a chloride, a sulfuric-acid compound, a nitric-acid compound, etc. can be used. moreover, instead of making a graphite contain a catalyst metal etc. -- oxides, such as those catalyst metals, or a nitride, carbide, a sulfide, a chloride, a sulfuric-acid compound, and a nitric-acid compound -- the front face of a graphite -- spraying, spreading, plating, and a coat (vacuum evaporationo) -- or you may pour in. That is, arc-ed material should just be having structure with which a graphite and a catalyst metal are heated by coincidence with an arc 4.

[0047] When operating an arc 4 by an alternating current or the alternating current pulse, even if it uses a pure graphite, a lot of nano carbon can manufacture on the front face. Moreover, even if it uses said graphite electrode containing a catalyst, and the graphite electrode which covered the front face with the catalyst, a lot of nano carbon can be manufactured. The direction of a pure graphite rather has the high consistency of the nano carbon per unit flat surface.

[0048] Drawing 3 and drawing 4 show an example of the approach of making it deform only one place or two or more desired front faces into nano carbon at once. It is the approach of making an arc 4 discharging between the arc-ed material 2 and the torch electrode 10 through the mask 13 (hard surface mask blank) which presented the pattern of the front face which he wants to make deforming into nano carbon.

[0049] Drawing 3 shows the condition of having made the arc 4 discharging between the arc-ed material 2 and the torch electrode 10. Drawing 4 shows the nano carbon which grew by the approach of drawing 3 . 14 show the growth part of nano carbon among drawing 4 . In addition, in drawing 3 and drawing 4 , about the same component as drawing 1 and drawing 2 , the same number is attached and explanation is omitted.

[0050] Nano carbon is formed only in the front face on which the arc 4 contacted in the arc-ed material 2. A mask 13 should just bear the elevated temperature of arcs, such as a refractory metal, ceramics, and a graphite, and a thermal shock. Moreover, a mask 13 may be directly carried on the arc-ed material 2, and may float slightly through a spacer.

[0051] In the case of an AC arc or an alternating current pulse arc, spraying, spreading, plating, a coat (vacuum evaporationo), or the poured-in graphite can be used for an ingredient including the graphite which made the ingredient which includes a pure graphite, a metal catalyst, etc. as arc-ed material 2 contain, or a metal catalyst. On the other hand, in the case of a DC arc or a direct-current pulse arc, a pure graphite cannot be used, but spraying, spreading, plating, a coat (vacuum evaporationo), or the poured-in graphite can be used for an ingredient including the graphite which made the ingredient including a metal catalyst etc. contain, or a metal catalyst.

[0052] Drawing 5 thru/or drawing 7 show example of another of the approach of making it deform only one place or two or more desired front faces into nano carbon at once. This approach is an approach of using spraying, spreading, plating, a coat (vacuum evaporationo), or the poured-in arc-ed material for

the part on the front face of a graphite which he wants to make deforming into nano carbon for the ingredient containing metal catalyst 15 grade.

[0053] Drawing 5 shows the condition of having made the arc 4 discharging between the arc-ed material 2 and the torch electrode 10. Drawing 6 shows the nano carbon which grew by the approach of drawing 5. 14 show the growth part of nano carbon among drawing 6. Drawing 7 is the enlarged drawing of the dotted-line part of drawing 6. In addition, in drawing 5 thru/or drawing 7, about the same component as drawing 1 and drawing 2, the same number is attached and explanation is omitted.

[0054] As shown in drawing 7, the catalyst metal 15 disappears mostly from the front face of the arc-ed material 2 by processing using arc discharge 4. Furthermore, if it states to a detail, the front face of the arc-ed material 2 will become depressed slightly in fact, and nano carbon will be formed in this hollow part.

[0055] Although nano carbon will be formed in the front face covered in the metal catalyst 15 grade if a DC arc or a direct-current pulse arc is used, nano carbon is hardly formed in the front face which is not covered in metal catalyst 15 grade. In the case of this approach, it is not desirable to use an AC arc or an alternating current pulse arc. Because, it is because nano carbon is formed also in the part which is not covered in metal catalyst 15 grade. In addition, it is more simple in order not to use a mask 13 at the time of arc discharge processing unlike the approach shown by drawing 3 by this approach.

[0056] According to the manufacture approach by this invention, it can produce continuously by exchanging the arc-ed material 2 one by one. Or the arc-ed material 2 is put in order and moving the arc torch 1 can also produce continuously again.

[0057] That is, the arc torch 1 is fixed, the arc-ed material 2 may be moved, the arc-ed material 2 is fixed, and the arc torch 1 may be moved. Furthermore, it is also possible to move the both sides of the arc torch 1 and the arc-ed material 2.

[0058] Moreover, about relative displacement with the arc torch 1 and the arc-ed material 2, you may carry out manually (human being's hand) and may carry out automatically using the equipment which has a migration means to move the arc torch 1 in the three directions (namely, a field (the direction of X, and the direction of Y) parallel to the arc-ed material 2 and a direction perpendicular to the field (Z direction)). If an NC unit (numerical-control equipment) etc. is used especially, it is also possible to expose only the field which he wants to make deform into nano carbon to an arc 4, or to expose only the pattern part of the catalyst metal 15 to an arc 4.

[0059] In the above manufacture approach, if air and nitrogen are used as a gas passed on the arc torch 1, the nano carbon containing N and the so-called CN nanotube can be formed. Moreover, if spraying, spreading, plating, a coat (vacuum evaporationo), or the poured-in graphite is used for the ingredient containing the ingredient and the catalyst metal which contain spraying, spreading, plating, a coat (vacuum evaporationo), the poured-in graphite, or B for entering graphites, such as a graphite or a metal catalyst which contained the ingredient containing B as an arc-ed electrode, or the ingredient containing B, nano carbon including the network of BCN and the so-called BCN nanotube can be formed.

Similarly, various nano carbon can be formed by changing a controlled atmosphere and an additive. Here, in B, boron and C show carbon and N shows nitrogen, respectively.

[0060] Moreover, in the source of electron emission containing the nano carbon manufactured by the above approach, if oxidation removal of the nano particle which checks electron emission is carried out, the engine performance of the source of electron emission will improve.

[0061] As directions as a source of electron emission of the nano carbon generated by the manufacture approach of this invention, a conventional diode method or a conventional triode method can be used. Especially, it is suitable for the display tube, a display panel, a light emitting device, an arc tube, a luminescence panel, etc. Furthermore, the application to the display of a complicated pattern is also possible by performing electron emission from the nano carbon generated in the specific part.

[0062] An example of a concrete experimental result is shown below. Drawing 8 is the photograph which processed the front face of the graphite plate (nickel and Y content: 4.2 and 1.0mole(s)%, board thickness:2mm) containing nickel/Y into release atmospheric air (under atmospheric pressure) on the general-purpose arc torch 1 (torch electrode 10: graphite) for welding, and observed the front face with

the scanning electron microscope. An arc current is a result at the time of being referred to as direct-current 100A. In this drawing, it turns out that a lot of nano carbon, especially multilayer carbon nanotubes have covered the front face. Here, also when the graphite containing activated carbon, amorphous carbon, or a catalyst metal etc. was used instead of a graphite plate, the almost same result came out. Moreover, specific gas and when rare gas was used especially, the yield of the generated nano carbon increased. From here, using rare gas checked the very effective thing.

[0063] Drawing 9 is the example which processed the pure graphite front face with the AC arc of 100A, and observed the front face with the electron microscope. Also in this drawing, it turns out that a lot of nano carbon, especially multilayer carbon nanotubes are formed in a front face. The carbon nano particle etc. was contained in this deposit. When the electron was made to emit with firefly luminescence tubing of diode structure using this sample and the phosphor screen was irradiated, it observed visually that a phosphor screen emitted light. The result at the time of using the graphite containing activated carbon, amorphous carbon, or a catalyst metal etc. instead of a graphite plate here and the effectiveness at the time of using specific gas were the same as that of the case of drawing 8.

[0064] Although the above-mentioned example showed the example (that is, the base material is making the 2nd electrode serve a double purpose) which used the graphite plate as arc-ed material 2 in which the graphite (the 2nd electrode) was formed on the front face, it is also possible to use what (that is, for a base material and the 2nd electrode to be formed in another object) prepared the solid pattern or the patternized graphite layer on the metal plate.

[0065] Moreover, it is also possible to use what prepared the solid pattern or the patternized graphite layer on electric insulating plates, such as a glass substrate and a ceramic substrate. When using this electric insulating plate, a solid pattern or the patternized metal (metal which does not evaporate at time of arc discharge, such as aluminum) layer may be further prepared between an electric insulating plate and a graphite layer. If an electric insulating plate is used, manufacture is easy and cheap also in respect of cost. [ using a graphite plate etc. rather than ]

[0066] Furthermore, it forms with a thick film with screen printing etc., or a metal layer can be formed with a thin film with a CVD method, mask vacuum deposition, etc. This metal layer can be used as a wiring layer for impressing potential to nano carbon and making electron emission perform, in case nano carbon is used as a source of electron emission.

[0067] Furthermore, the catalyst metal 15 can use a solid pattern or the patternized thing again. About a graphite layer and a metal layer, although a solid pattern is sufficient, it is also possible to use what was patternized according to the pattern of the catalyst metal 15. This catalyst metal 15 can be formed with a thin film with a CVD method, mask vacuum deposition, etc.

[0068] Although the above-mentioned example showed the example which uses the nano carbon on a base material (arc-ed material 2) as it is, of course, it is also possible to dissociate and refine from a base material (arc-ed material 2), and to use it as nano carbon of a simple substance. It is good at an angle of the arbitration which is not limited to a right angle in the above-mentioned example although the include angle of the arc-ed material 2 and the torch electrode 10 showed the example of a right angle, and does not have trouble in manufacture of nano carbon.

[0069] The nano carbon manufactured by the manufacture approach of this invention can be used for occlusion objects, such as hydrogen. The nano carbon manufactured by the manufacture approach of this invention can be used for the mixture to the mixture to a rechargeable battery electrode, a rechargeable battery electrode, and a fuel cell electrode, and a rechargeable battery electrode. The nano carbon manufactured by the manufacture approach of this invention can be used as mixture to rubber, plastics, resin, the ceramics, steel, concrete, etc. By mixing this nano carbon into these ingredients, reinforcement, thermal conductivity, electric conductivity, etc. are improvable.

[0070] The nano carbon manufactured by the manufacture approach of this invention has the description that a lot of nanotubes, especially multilayer carbon nanotubes are contained in soot. Moreover, there is the description that the nano horn is also contained in soot at a multilayer nanotube and coincidence. Similarly, there is the description that the carbon nano particle etc. is contained.

[0071] Here, a nano horn has the configuration where the graphite sheet was rounded off in the shape of

a cone, and shows the carbon nano particle which has also closed the tip in the shape of a cone (refer to reference "Pore structure of single-wall carbon nanohorn aggregates/KMurata, K.Kaneko, F.Kokai, K.Takahashi, M.Yudasaka, S.Iijima/Chem.Phys.Lett., vol.331, and pp.14-20 (2000)").

[0072]

[Effect of the Invention] According to this invention, very easy manufacture approach and manufacturing installation of nano carbon can be offered. Moreover, manufacture can offer the manufacture (patternizing) approach of the source of electron emission (substrate for the sources of electron emission) and manufacture (patternizing) equipment using the nano carbon and it in which continuation mass production method is possible easily. Furthermore, one place of arbitration or two or more places can be provided with the approach and equipment which manufacture a nano carbon group easily in the shape of [ of arbitration ] a pattern again.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

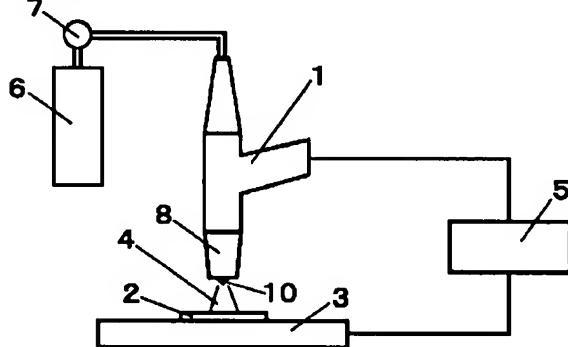
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

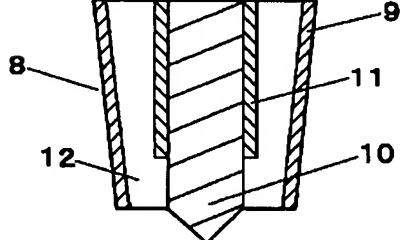
DRAWINGS

---

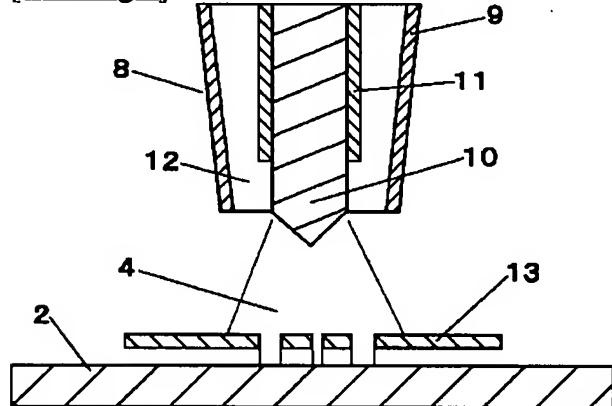
[Drawing 1]



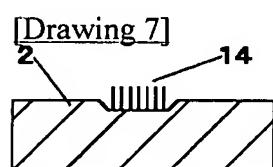
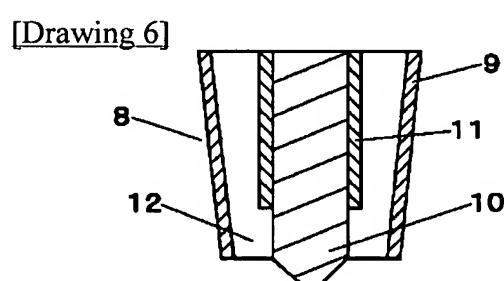
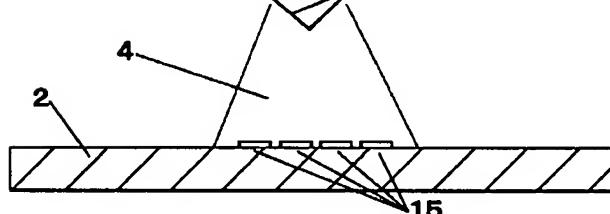
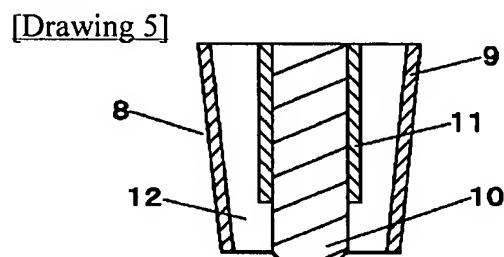
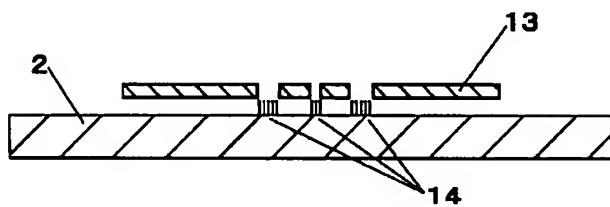
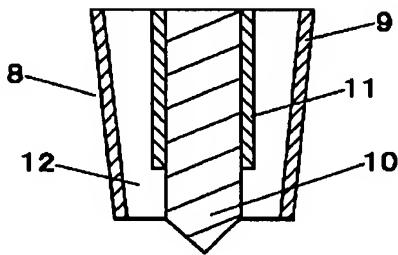
[Drawing 2]



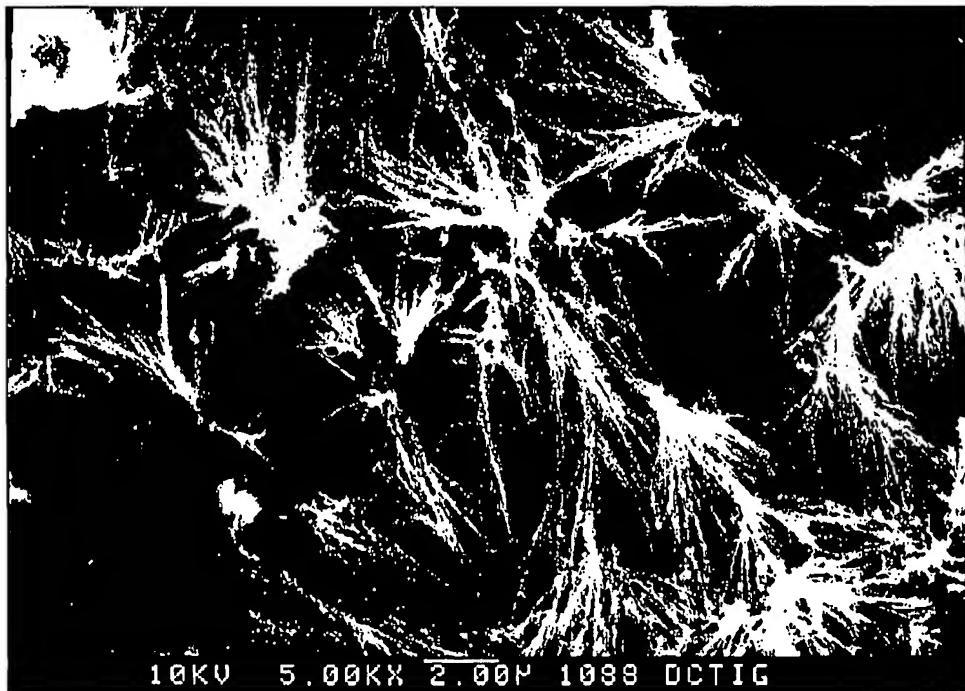
[Drawing 3]



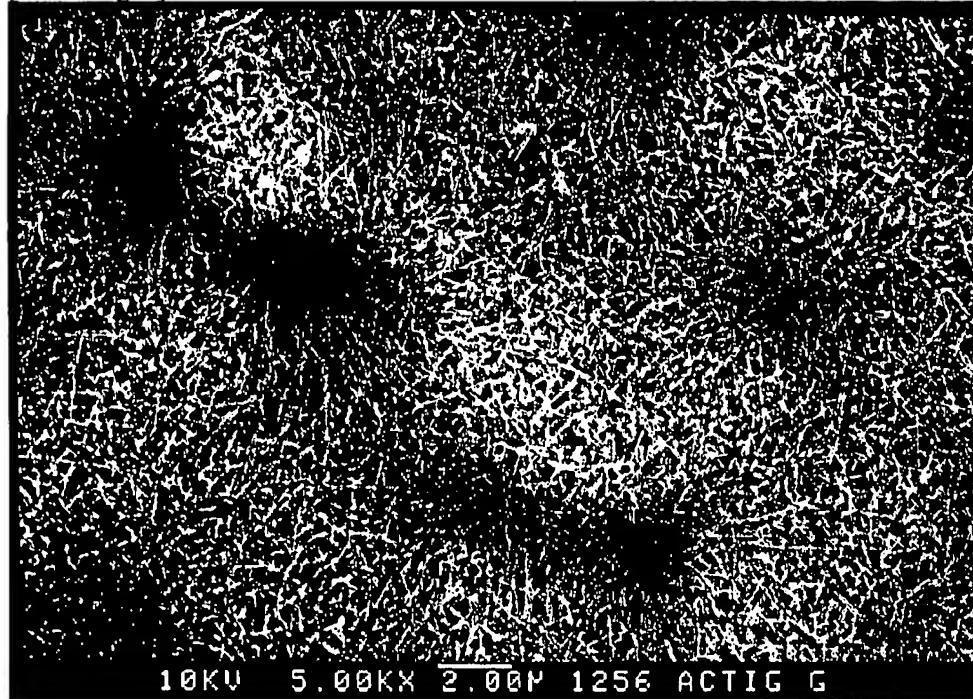
[Drawing 4]



[Drawing 8]



[Drawing 9]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-220215

(P2002-220215A)

(43)公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(51)Int.CI'

C01B 31/02  
H01J 9/02  
29/04

識別記号

101

FI

C01B 31/02  
H01J 9/02  
29/04

7-73-1(参考)

101F 4G046  
B 5C031

審査請求有 請求項の数23 OL (全11頁)

(21)出願番号 特願2001-353793(P2001-353793)  
 (22)出願日 平成13年11月19日(2001.11.19)  
 (31)優先権主張番号 特願2000-353659(P2000-353659)  
 (32)優先日 平成12年11月21日(2000.11.21)  
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000201814  
双葉電子工業株式会社  
千葉県茂原市大芝629  
 (71)出願人 500208531  
泡川 浩史  
愛知県豊橋市王ヶ崎町字上原1番地の3  
(1-104)  
 (72)発明者 泡川 浩史  
愛知県豊橋市王ヶ崎町字上原1番地の3  
(1-104)  
 (72)発明者 日比 美彦  
愛知県豊橋市曙町字南松原100番地 (B-303)

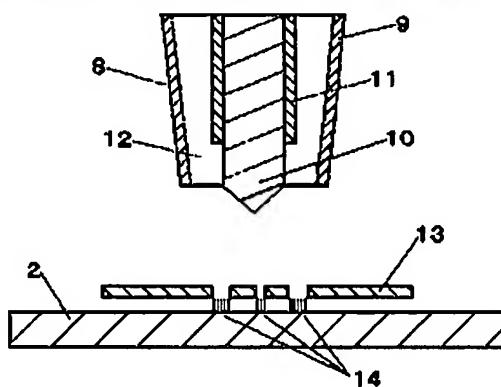
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ナノカーボンの製造方法及びその方法を用いて製造されたナノカーボン、ナノカーボンの製造装置、ナノカーボンのパターン化方法及びその方法を用いてパターン化されたナノカーボン基材及

## (57)【要約】

【課題】プロセス容器等を必ずしも必要とせず、溶接用アーケトーチ若しくは類似した構造を持つ装置を用いたアーケ放電によって、黒鉛を主成分とした被アーケ材の表面を瞬時にしてナノカーボンに変形させ、電子放出源を作成するための方法を提供し、その製造装置を提供する。更に、被アーケ材表面の一部若しくは部分的にナノカーボンに変形させ、パターンニングされた電子放出源を製造する方法を提供し、その製造装置を提供する。

【解決手段】第1電極であるアーケトーチ1のトーチ電極10と、第2電極である黒鉛板を用いた被アーケ材2を、大気中で対向配置する。トーチ電極10と被アーケ材2との間に電位を印加してアーケ放電を発生させる。被アーケ材2の所定領域の黒鉛をアーケ放電により、ナノカーボンに変える。



(2)

特開2002-220215

2

【特許請求の範囲】  
 【請求項1】第1電極と、炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中で対向配置する工程と、

前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、  
 前記第2電極の所定領域の炭素材料を前記アーク放電によりナノカーボンに変える工程を備えたことを特徴とするナノカーボンの製造方法。

【請求項2】前記第1電極が、アーカートーチに設けられたトーチ電極であり、該トーチ電極と前記第2電極を相対移動させながら、前記第2電極の所定領域の炭素材料を前記アーク放電によりナノカーボンに変える工程を備えたことを特徴とする請求項1記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項3】前記第2電極が、基材表面に設けられており、該基材を冷却部材により保持して、前記基材を該冷却部材により冷却しながら、前記第2電極の所定領域の炭素材料を前記アーク放電によりナノカーボンに変えることを特徴とする請求項1又は2記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項4】少なくとも、前記第1電極と前記第2電極と両電極間で発生したアーク放電領域を被包部材で覆いながら、前記第2電極の所定領域の炭素材料を前記アーク放電によりナノカーボンに変えることを特徴とする請求項1又は2記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項5】前記第2電極の炭素材料が、黒鉛、活性炭、アモルファスカーボンの何れかであることを特徴とする請求項1又は2記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項6】前記第2電極が、触媒金属を含有している炭素材料、触媒金属が表面に形成されている炭素材料、B及び触媒金属を含有している炭素材料、Bが表面に形成されている炭素材料、若しくはB及び触媒金属が表面に形成されている炭素材料の何れかであることを特徴とする請求項1又は2記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項7】前記触媒金属が、Li、B、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Y、Zr、Nb、Mo、Rh、Pd、In、Sn、Sb、La、Hf、Ta、W、Os、Pt、若しくはこれらの酸化物、塩化物、炭化物、硫化物、塩化物、硫化物、硝酸化合物、或いはそれらの混合物であることを特徴とする請求項6記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項8】前記アーク放電の発生領域に特定ガスを供給しながら、前記アーク放電を行うことを特徴とする請求項1又は2又は4記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項9】前記特定ガスが、Ar、Heなどの希ガス、空気、窒素ガス、炭酸ガス、酸素ガス、水素ガス若しくはこれらの混合ガスであることを特徴とする請求項8記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項10】前記第1電極が、黒鉛若しくはW(タン

グステン)を主成分とすることを特徴とする請求項1又は2記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項11】前記アーク放電を直流若しくは直流パルスで遮断し、前記第2電極をアーク放電の陽極とすることを特徴とする請求項1又は2記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項12】前記アーク放電を交流若しくは交流パルスで遮断することを特徴とする請求項1又は2記載のナノカーボンの製造方法。

10 【請求項13】請求項1乃至12の何れか一項記載の方法を用いて製造されたナノカーボン。

【請求項14】第1電極と、炭素材料又は触媒金属を含有している炭素材料又は触媒金属が表面に形成されている炭素材料を主成分とする第2電極が、大気中で所定間隔に保持されてなる電極と、

前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加して、前記第2電極の所定領域にアーク放電を発生させて、該アーク放電により該所定領域の炭素材料をナノカーボンに変えるための電源からなるアーク発生手段と、

20 前記アーク放電の発生領域に特定ガスを供給する特定ガス供給手段を備えたことを特徴とするナノカーボンの製造装置。

【請求項15】第1電極が、アーカートーチに設けられたトーチ電極であり、該トーチ電極と前記第2電極を相対移動させる移動手段を肩に有し、前記トーチ電極と前記第2電極を相対移動させながら、前記トーチ電極と前記第2電極との間に電圧を印加して、前記第2電極の所定領域にアーク放電を発生させて、該アーク放電により該所定領域の炭素材料をナノカーボンに変えることを特徴とする請求項14記載のナノカーボンの製造装置。

【請求項16】前記第2電極が、基材表面に設けられており、前記第1電極と前記第2電極を所定間隔で保持する保持手段が、前記基材を冷却するための冷却手段を有することを特徴とする請求項14又は15記載のナノカーボンの製造装置。

【請求項17】少なくとも、前記第1電極と前記第2電極と両電極間で発生したアーク放電領域を覆う被包手段を有することを特徴とする請求項14又は15記載のナノカーボンの製造装置。

40 【請求項18】第1電極と、炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中で対向配置する工程と、前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記第1電極と前記第2電極を相対移動させながら、前記第2電極の所定領域の炭素材料を前記アーク放電によりナノカーボンに変える工程を備えたことを特徴とするナノカーボンのバターン化方法。

【請求項19】第1電極と、任意のバターン状に形成された炭素材料又は任意のバターン状に形成された触媒金属を含有している炭素材料又は任意のバターン状に形成

50

(3)

特開2002-220215

3

された触媒金属が表面に形成されている炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中で対向配置する工程と、前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記第2電極の所定領域の炭素材料を前記アーク放電によりナノカーボンに変える工程を備えたことを特徴とするナノカーボンのパターン化方法。

【請求項20】第1電極と、炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中で対向配置する工程と、前記第2電極の表面に任意の開口パターンを持ったマスクを配置する工程と、前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記マスクの開口部分に対応する前記第2電極の所定領域の炭素材料を前記アーク放電によりナノカーボンに変える工程を備えたことを特徴とするナノカーボンのパターン化方法。

【請求項21】前記第1電極が、アクトーチに設けられたトーチ電極であることを特徴とする請求項18乃至20の何れか一項記載のナノカーボンのパターン化方法。

【請求項22】請求項18乃至21の何れか一項記載の方法を用いてパターン化されたナノカーボン基材。

【請求項23】請求項22記載のパターン化されたナノカーボン基材を用いることを特徴とする電子放出源。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ナノカーボンの製造方法及びその方法を用いて製造されたナノカーボン、ナノカーボンの製造装置、ナノカーボンのパターン化方法及びその方法を用いてパターン化されたナノカーボン基材及びそのパターン化されたナノカーボン基材を用いた電子放出源に関する。

【0002】

【従来の技術】電界電子放出源は、加熱を必要とした熱電子放出源と比べて、省エネルギーで長寿命である。現在、電界電子放出源の材料には、シリコン等の半導体、Mo、Wのような金属の他、ナノチューブがある。中でも、ナノチューブは、それ自体が電界を集中させるのに十分なサイズと鋭利さを持ち、化学的に安定で、機械的強度も優れているという特徴を呈するため、電子放出源として有望である。

【0003】従来のナノチューブの製造方法には、レーザアブレーション法、不活性ガス中の黒鉛電極間のアーク放電法、炭化水素ガスを用いたCVD法(Chemical Vapor Deposition)などがある。中でも、アーク放電法で製造したナノチューブは、原子配列の欠陥が少なく、電界電子放出源には好適である。

【0004】従来のアーク放電法のプロセスは以下のとおりである。二つの黒鉛電極を容器内に対向して配置し

4

た後、容器を一旦排気し、その後不活性ガスを導入し、アークを発生させる。アークの陽極は激しく蒸発し、すすを発生させ、また陰極表面に堆積する。数分以上アークを持続させ、その後装置を大気開放して、陰極堆積物を取り出す、若しくは陰極堆積物を回収する。

【0005】陰極堆積物は、ナノチューブを含むソフトコアとナノチューブを含まないハードシェルとで構成されている。なお、陽極に触媒金属を含有した黒鉛を用いた場合、すす中にナノチューブが存在する。ソフトコア若しくはすくからナノチューブを取り出し、そのナノチューブを基板に接着して電子放出源とする。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来のアーク放電法におけるナノチューブ等のナノカーボンの製造及び該ナノカーボンからなる電子放出源製造の課題点は以下のとおりである。

【0007】真空容器、真空排気装置、不活性ガス導入装置が必要であり、装置コストが比較的高い。排気、大気開放を繰り返さなければならず、工程が長い。プロセス終了後、陰極堆積物の回収若しくはすすの回収、及び装置の清掃をしなければならないため、連続大量生産には不向きである。また、この方法で生成したナノカーボンを用いた電子放出素子を作成するためには、ソフトコアとハードシェルとの分離、すくからの単離、精製、基板への接着など更に多くの工程が必要であるという問題もある。

【0008】本発明は、プロセス容器等を必ずしも必要とせず、密接用アクトーチ若しくは類似した構造を持つ装置を用いたアーク放電によって、黒鉛を主成分とした板アーケ材の表面を瞬時にナノカーボン(ナノチューブも含む)に変形させ、電子放出源を作成するための方法を提供し、その製造装置を提供するものである。更に、被アーケ材表面の一部若しくは部分的にナノカーボンに変形させ、パターンニングされた電子放出源を製造する方法を提供し、その製造装置を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載されたナノカーボンの製造方法は、第1電極と、炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中で対向配置する工程と、前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記第2電極の所定領域の炭素材料を前記アーク放電によりナノカーボンに変える工程を備えたことを特徴としている。

【0010】請求項2に記載されたナノカーボンの製造方法は、前記第1電極が、アクトーチに設けられたトーチ電極であり、該トーチ電極と前記第2電極を相対移動させながら、前記第2電極の所定領域の炭素材料を前記アーク放電によりナノカーボンに変える工程を備えたことを特徴としている。

50

(4)

特開2002-220215

5

【0011】請求項3に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1又は2記載のナノカーボンの製造方法において、前記第2電極が、基材表面に設けられており、該基材を冷却部材により保持して、前記基材を該冷却部材により冷却しながら、前記第2電極の所定領域の炭素材料を前記アーク放電によりナノカーボンに変えることを特徴としている。

【0012】請求項4に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1又は2記載のナノカーボンの製造方法において、少なくとも、前記第1電極と前記第2電極と同電極間で発生したアーク放電領域を被包部材で覆いながら、前記第2電極の所定領域の炭素材料を前記アーク放電によりナノカーボンに変えることを特徴としている。

【0013】請求項5に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1又は2記載のナノカーボンの製造方法において、前記第2電極の炭素材料が、黒鉛、活性炭、アモルファスカーボンの何れかであることを特徴としている。

【0014】請求項6に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1又は2記載のナノカーボンの製造方法において、前記第2電極が、触媒金属を含有している炭素材料、触媒金属が表面に形成されている炭素材料、B及び触媒金属を含有している炭素材料、Bが表面に形成されている炭素材料、若しくはB及び触媒金属が表面に形成されている炭素材料の何れかであることを特徴としている。

【0015】請求項7に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項6記載のナノカーボンの製造方法において、前記触媒金属が、Li、B、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Y、Zr、Nb、Mo、Rh、Pd、In、Sn、Sb、La、Hf、Ta、W、Os、Pt、若しくはこれらの酸化物、塗化物、炭化物、硫化物、塩化物、磷酸化合物、硝酸化合物、或いはそれらの混合物であることを特徴としている。

【0016】請求項8に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1又は2又は4記載のナノカーボンの製造方法において、前記アーク放電の発生領域に特定ガスを供給しながら、前記アーク放電を行うことを特徴としている。

【0017】請求項9に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項8記載のナノカーボンの製造方法において、前記特定ガスが、Ar、Heなどの希ガス、空気、窒素ガス、炭酸ガス、酸素ガス、水素ガス若しくはこれらの混合ガスであることを特徴としている。

【0018】請求項10に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1又は2記載のナノカーボンの製造方法において、前記第1電極が、黒鉛若しくはW $\times$ Tang

6

ステン)を主成分とすることを特徴としている。

【0019】請求項11に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1又は2記載のナノカーボンの製造方法において、前記アーク放電を直流若しくは直流パルスで遮断し、前記第2電極をアーク放電の陽極とすることを特徴としている。

【0020】請求項12に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1又は2記載のナノカーボンの製造方法において、前記アーク放電を交流若しくは交流パルスで遮断することを特徴としている。

【0021】請求項13に記載されたナノカーボンは、請求項1乃至12の何れか一項記載の方法を用いて製造されたことを特徴としている。

【0022】請求項14に記載されたナノカーボンの製造装置は、第1電極と、炭素材料又は触媒金属を含有している炭素材料又は触媒金属が表面に形成されている炭素材料を主成分とする第2電極が、大気中で所定間隔に保持されてなる電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加して、前記第2電極の所定領域にアーク放電を発生させて、該アーク放電により該所定領域の炭素材料をナノカーボンに変えるための電極からなるアーク発生手段と、前記アーク放電の発生領域に特定ガスを供給する特定ガス供給手段を備えたことを特徴としている。

【0023】請求項15に記載されたナノカーボンの製造装置は、請求項14記載のナノカーボンの製造装置において、第1電極が、アーケートーチに設けられたトーチ電極であり、該トーチ電極と前記第2電極を相対移動させる移動手段を更に有し、前記トーチ電極と前記第2電極を相対移動させながら、前記トーチ電極と前記第2電極との間に電圧を印加して、前記第2電極の所定領域にアーク放電を発生させて、該アーク放電により該所定領域の炭素材料をナノカーボンに変えることを特徴としている。

【0024】請求項16に記載されたナノカーボンの製造装置は、請求項14又は15記載のナノカーボンの製造装置において、前記第2電極が、基材表面に設けられており、前記第1電極と前記第2電極を所定間隔で保持する保持手段が、前記基材を冷却するための冷却手段を有することを特徴としている。

【0025】請求項17に記載されたナノカーボンの製造装置は、請求項14又は15記載のナノカーボンの製造装置において、少なくとも、前記第1電極と前記第2電極と同電極間で発生したアーク放電領域を覆う被包手段を有することを特徴としている。

【0026】請求項18に記載されたナノカーボンのパターン化方法は、第1電極と、炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中で対向配置する工程と、前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記第1電極と前記第2電極を相対

(5)

特開2002-220215

7

移動させながら、前記第2電極の所定領域の炭素材料を前記アーク放電によりナノカーボンに変える工程を備えたことを特徴としている。

【0027】請求項19に記載されたナノカーボンのパターン化方法は、第1電極と、任意のパターン状に形成された炭素材料又は任意のパターン状に形成された触媒金属を含有している炭素材料又は任意のパターン状に形成された触媒金属が表面に形成されている炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中で対向配置する工程と、前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記第2電極の所定領域の炭素材料を前記アーク放電によりナノカーボンに変える工程を備えたことを特徴としている。

【0028】請求項20に記載されたナノカーボンのパターン化方法は、第1電極と、炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中で対向配置する工程と、前記第2電極の表面に任意の開口パターンを持ったマスクを配置する工程と、前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記マスクの開口部分に対応する前記第2電極の所定領域の炭素材料を前記アーク放電によりナノカーボンに変える工程を備えたことを特徴としている。

【0029】請求項21に記載されたナノカーボンのパターン化方法は、請求項18乃至20の何れか一項記載のナノカーボンのパターン化方法において、前記第1電極が、アークトーチに設けられたトーチ電極であることを特徴としている。

【0030】請求項22に記載されたナノカーボン基材は、請求項18乃至21の何れか一項記載の方法を用いてパターン化されたことを特徴としている。

【0031】請求項23に記載された電子放出源は、請求項22記載のパターン化されたナノカーボン基材を用いることを特徴としている。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、本発明は図示の構成に限定されるわけではなく、様々な設計変更が可能であることは勿論である。

【0033】また、本発明では、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、カーボンナノ粒子、ナノホーン、CNナノチューブ、CN(ナノ)ファイバ、CNナノ粒子、BCNナノチューブ、BCN(ナノ)ファイバ、BCNナノ粒子、若しくはこれらの混合物などをまとめて、ナノカーボンと呼ぶことにする。

【0034】図1は、本発明の一実施形態であるナノカーボンパターン化法、ナノカーボン製造法、ナノカーボンとナノカーボン基材及び電子放出源製造法に使用する製造(パターン化)装置の概略モデルである。本実施形態は、大気中又は大気圧中又は所定ガス等気圧中において、汎用のTIG等の溶接用アークトーチ(不活性ガス

8

アーク接続)及び電源(溶接電源)を用い、被アーク材に対し、アーク放電を短時間発生させるものである。TIGアークトーチの代わりに、MIG(metal- electrode-inert-gas)トーチ等を利用しても良い。また、TIGアークトーチに類似した構造を持つ装置を利用しても良い。

【0035】TIG溶接は、通常不活性ガス被包中で非消耗のW(タンクステン)電極と母材との間にアーク放電を発生させ、必要な場合には別に充填金属を加えて行う溶接法である。

【0036】図1に示すように、本発明の装置は、第1電極とするトーチ電極10を有する溶接用のアークトーチ1と、前記アークトーチ1に対向して配置された第2電極とする被アーク材2と、前記被アーク材2を保持した水冷ベンチ3と、前記アークトーチ1と前記被アーク材2との間に電圧を印加(例えば、接触点弧、高電圧印加、高周波印加等があげられる)してアーク4を発生させる溶接用の電源5と、前記アークトーチ1に所定のガスを供給するガス供給源であるガスボンベ6と、前記ガスボンベ6からの所定ガスの流量を調整するガス調整器及び流量計7から構成される。また、8はアークトーチ1の先端部を示す。

【0037】図2は、図1に示したナノカーボンの製造(パターン化)装置におけるアークトーチ1の先端部8の拡大断面図である。図2に示すように、アークトーチ1の先端部8は、アークトーチ1のノズル9と、タンクステン等からなる第1電極とするトーチ電極10と、前記トーチ電極10を保持する電極ホルダ11と、前記ノズル9と前記電極ホルダ11の間の空間であって、前記30アークトーチ1と前記被アーク材2との間で発生したアーク4に供給される被包ガス12の流路から構成される。

【0038】汎用のTIG溶接用電源は、アークトーチ1にガス12を流す仕組みになっており、通常、アルゴン(Ar)ガスを供給する。ナノカーボンの製造においては、使用するガスの種類は特に限定されず、アルゴン(Ar)、ヘリウム(He)などの希ガス、空気、窒素(N<sub>2</sub>)ガス、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)等の炭酸ガス、酸素(O<sub>2</sub>)ガス、水素(H<sub>2</sub>)ガス、若しくはこれら40の混合ガスなどを流して差し支えない。また、何も流さなくても良い。但し、アークトーチ1にはガス12を流した方がより好ましい。特に、希ガスを使用した場合には、ナノカーボンと希ガスとが化学反応を生じないことから、生成されたナノカーボンが破壊される可能性が少ないため、希ガスを使用するのが最も好ましい。即ち、大気中では、ナノカーボンと大気中の酸素などが化学反応を生じる可能性、即ち、生成されたナノカーボンがガス化又は変質する可能性が高いことから、希ガスを使用して、この反応を防ぐことは非常に効果的である。

【0039】従って、基本的に容器は必要ないが、作業

(5)

特開2002-220215

9

場所の清浄や異圧気を安定に保つため、不活性ガス中で行いたい場合、あるいは孔などに起因される対流の影響を防ぎたい場合などには、該手段である簡単な容器内（真空容器や加圧容器でも良い。また、密閉型の容器でも開放型の容器でも良い。）に作業部を含む装置全体を入れても良い。容器（外圧器）内の圧力は特に限定されないが、操作性の面からは大気圧前後が良い。

【0040】通常のTIG溶接では、トーチ電極10にトリウム入りW電極あるいはセリウム入りW電極が利用される。ナノカーボンの製造においては、それらの電極を利用しても良いが、Wの溶融微粒子が該アーク材2にドロップレットとして付着するのをさけるため、純黒鉛をトーチ電極10に用いた方がよい。トーチ電極10の径は特に限定されないが、汎用のトーチを利用するには、1～7mmの程度が良い。

【0041】更に、汎用のTIG溶接トーチのように、金属製電極ホルダ11は水冷されることが望ましい。大面積のナノカーボンの合成或いは連続の大盤生産のため、アーク4を連続的（或いは間欠的に長時間）発生させた場合、第1電極であるトーチ電極10および電極ホルダ11が加熱され過ぎてしまう。その結果、トーチ電極10の消耗が激しくなり、また、電極ホルダ11自体が破損する可能性が生じる。アーケトーチ1にガス12（特定ガス）を流す等により電極ホルダ11が冷却されれば、電極ホルダ11自体が加熱によって破損することは無くなり、更に、トーチ電極10も電極ホルダ11で冷却されるため、電極の消耗が抑制される。

【0042】ナノカーボン化加工をされるべき黒鉛を主成分とする（即ち、炭素材料を大盤に含んだ）該アーク材2は、トーチ電極10の対向電極である。この炭素材料としては、黒鉛、活性炭、アモルファスカーボンなどが使用可能である。該アーク材2のサイズは限定されないが、厚さは約1～5mmが適当である。また、アーク4の熱から該アーク材2を保護する（即ち、アーク4の熱による該アーク材2の破壊される可能性を低減する）ために、該アーク材2を冷却するため、水冷された電極台である水冷ベンチ3の上で加工する方がよい。

【0043】該アーク材2はよく乾燥しても良いが、水分を含んでいても差し支えない。但し、該アーク材2が水分を含んでいると、アーク4のエネルギーが水分の蒸発に吸収されてしまい、蒸発箇所の温度を上昇するため、乾燥している方がより好ましい。逆に、該アーク材2が濡れていたり、湿っていたり、水分を含んでいたり、水中にあったりする場合、アーク4による該アーク材2の加熱を防ぐことができる。同様に該アーク材2の加熱を防ぐためには、該アーク材2を直接水冷したり、袖冷したりすることができる。また、水や炭酸ガスなどの冷却媒体を、該アーク材2に吹き付けたり、スプレーしたりすることができる。

【0044】アーク4の放電期間は、3秒程度若しくは

10

それ以下で十分である。特に、同一の所定領域に対する場合は、これで問題はない。それ以上、放電を続けても、ナノカーボンは製造できるが、該アーク材2が蒸発し、平坦性が失われるため、電極放出部には不適当となる。また、アーク電流は5A～500Aの広い範囲で利用できるが、該アーク材2を破壊しないためには、30A～300Aが適当である。アーク4をパルス電流で連続する場合、その周波数は限界されないが、汎用電源の実情から見て、1Hz～500Hzが適当である。アーケトーチ1と該アーク材2との距離は約1～10mmが適当である。更に、アーケトーチ1と該アーク材2とを相対的にかつ連続的に移動させる場合、即ち、該アーク材2の異なる箇所をトレースするようにアーク4を連続的に発生させる場合、アーク4の放電期間は限界されない。アーク4の放電を持続的に行わせ、連続移動する、又は放電を断続的間欠的に行わせ、ナノカーボンの製造に最適な距離を保った放電領域が不連続線状に形成されてもよい。

【0045】アーク4を直流若しくは直流パルスで連続する場合、純黒鉛の表面にナノカーボンを製造する条件は極めて狭い。しかし、該アーク材2として、触媒金属等を含む材料を含有した黒鉛を用いると、大盤のナノカーボンがその表面に製造できる。該触媒金属等には、Li、B、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Y、Zr、Nb、Mo、Rh、Pd、In、Sn、Sb、La、Hf、Ta、W、Os、Pt、若しくはこれらの混合物が利用できる。

【0046】黒鉛に含有させるには、これらの金属自体若しくは酸化物、窒化物、炭化物、硫化物、塩化物、硫酸化合物、硝酸化合物などなどが利用できる。また、触媒金属等を黒鉛に含有させる代わりに、それらの触媒金属等、若しくは酸化物、窒化物、炭化物、硫化物、塩化物、硫酸化合物、硝酸化合物を、黒鉛の表面に散布、塗布、メッキ、コート（蒸着）若しくは注入しても良い。つまり、該アーク材は、黒鉛と触媒金属とが同時にアーク4によって加熱されるような構造をしていれば良い。

【0047】アーク4を交流若しくは交流パルスで連続する場合、純黒鉛を用いても大盤のナノカーボンがその表面に製造できる。また、前記触媒入り黒鉛電極や触媒で表面を覆った黒鉛電極を用いても大盤のナノカーボンが製造できる。どちらかというと、純黒鉛の方が単位面当たりのナノカーボンの密度が高い。

【0048】図3及び図4は、所望の一箇所若しくは複数箇所の表面だけを一度にナノカーボンに変形させる方法の一例を示している。ナノカーボンに変形させたい表面のパターンを呈したマスク13（ハードマスク）を介して、該アーク材2とトーチ電極10との間でアーク4を放電させる方法である。

【0049】図3は、該アーク材2とトーチ電極10と

(7)

特開2002-220215

11

の間でアーク4を放電させた状態を示す。図4は、図3の方法により成長したナノカーボンを示している。図4中、14はナノカーボンの成長箇所を示している。なお、図3及び図4において、図1及び図2と同じ構成要素については、同一番号を付して説明を省略する。

【0050】被アーク材2において、アーク4が接触した表面にのみナノカーボンが形成される。マスク13は、高融点金属、セラミックス、黒鉛などアークの高温および熱衝撃に耐えるものであれば良い。また、マスク13は被アーク材2の上に直接載せても良いし、スペーサを介してわずかに浮かせても良い。

【0051】交流アーク若しくは交流バルスアークの場合、被アーク材2として純黒鉛、金属触媒等を含む材料を含有させた黒鉛、又は、金属触媒等を含む材料を散布、塗布、メッキ、コート（蒸着）若しくは注入した黒鉛を用いることができる。一方、直流アーク若しくは直流バルスアークの場合、純黒鉛は利用できないが、金属触媒等を含む材料を含有させた黒鉛、又は、金属触媒等を含む材料を散布、塗布、メッキ、コート（蒸着）若しくは注入した黒鉛を用いることができる。

【0052】図5乃至図7は、所望の一箇所若しくは複数箇所の表面だけを一度にナノカーボンに変形させる方法の別例を示している。この方法は、ナノカーボンに変形させたい黒鉛表面の箇所に、金属触媒15等を含む材料を散布、塗布、メッキ、コート（蒸着）若しくは注入した被アーク材を利用する方法である。

【0053】図5は、被アーク材2とトーチ電極10との間でアーク4を放電させた状態を示す。図6は、図5の方法により成長したナノカーボンを示している。図6中、14はナノカーボンの成長箇所を示している。図7は、図6の点線部分の拡大図である。なお、図5乃至図7において、図1及び図2と同じ構成要素については、同一番号を付して説明を省略する。

【0054】図7に示すように、触媒金属15は、アーク放電4を利用した加工によって、被アーク材2の表面からは、ほぼ消失する。更に詳細に述べると、実際には被アーク材2の表面がわずかにくぼみ、このくぼんだ部分にナノカーボンが形成される。

【0055】直流アーク若しくは直流バルスアークを用いれば、金属触媒15等で覆われた表面にはナノカーボンが形成されるが、金属触媒15等で覆われていない表面にはナノカーボンがほとんど形成されない。この方法の場合、交流アーク若しくは交流バルスアークを用いることは好ましくない。なぜなら、金属触媒15等で覆われていない箇所にもナノカーボンが形成されるためである。なお、この方法では図3で示した方法と異なり、アーク放電加工時にマスク13を利用しないため、より簡便である。

【0056】本発明による製造方法によれば、被アーク材2を順次取り替えることにより、連続生産が可能であ

12

る、或いはまた、被アーク材2を並べておき、アーケートーチ1を移動させることでも、連続生産が可能である。

【0057】即ち、アーケートーチ1を固定しておいて被アーク材2を移動させてもよいし、被アーク材2を固定しておいてアーケートーチ1を移動させてもよい。更に、アーケートーチ1及び被アーク材2の双方を移動させることも可能である。

【0058】また、アーケートーチ1と被アーク材2との相対移動については、手動（人間の手）で行ってもよいし、アーケートーチ1を3方向（即ち、被アーク材2に平行な面（X方向及びY方向）及びその面に垂直な方向（Z方向））に移動させる移動手段を有する装置を使用して自動で行っても良い。特に、NC装置（数値制御装置）等を使用すれば、ナノカーボンに変形させたい領域のみをアーケ4にさらしたり、触媒金属15のパターン部分のみをアーケ4にさらすことも可能である。

【0059】以上の製造方法において、アーケートーチ1に流す気体として空気や窒素を利用すると、Nを含んだナノカーボン、いわゆるCNナノチューブが形成できる。また、被アーク電極として、Bを含む材料を含有した黒鉛若しくは金属触媒等入り黒鉛、若しくはBを含む材料を散布、塗布、メッキ、コート（蒸着）又は注入した黒鉛、若しくはBを含む材料及び触媒金属を含む材料を散布、塗布、メッキ、コート（蒸着）又は注入した黒鉛を用いると、BCNのネットワークを込んだナノカーボン、いわゆるBCNナノチューブが形成できる。同様にして、寡電気ガスや添加物を変えることにより、種々のナノカーボンが形成できる。ここで、Bはホウ素、Cは炭素、Nは窒素をそれぞれ示す。

【0060】また、以上の方によって製造したナノカーボンを含む電子放出源において、電子放出を阻害するナノ粒子を、酸化除去すると電子放出率の性能が向上する。

【0061】本発明の製造方法によって生成したナノカーボンの電子放出源としての利用法としては、従来の二極管方式若しくは三極管方式が利用できる。特に、表示管、表示パネル、発光素子、発光管、発光パネル等に好適である。更には、特定の箇所に生成したナノカーボンから電子放出を行うことで、複雑なパターンの表示装置への応用も可能である。

【0062】具体的実験結果の一例を以下に示す。図8は、N1/4を含有した黒鉛板（Ni及びY含有量：4.2及び1.0mol%、板厚：2mm）の表面を汎用の溶接用アーケートーチ1（トーチ電極10：黒鉛）で解放大気中（大気圧下）において加工し、その表面を走査型電子顕微鏡で観察した写真である。アーク電流は直流100Aとした場合の結果である。同図において、大型のナノカーボン、特に多巣カーボンナノチューブが表面を覆っていることがわかる。ここで、黒鉛板の代わりに、活性炭又はアモルファスカーボン又は触媒金属を

(8)

特開2002-220215

13

14

含有した黒鉛などを用いた場合にも、ほぼ同様の結果がでた。また、特定ガス、特に、希ガスを使用した場合には、生成されたナノカーボンの収量が増加した。ここから、希ガスを使用することが、非常に効果的であることを確認した。

【0063】図9は、純黒鉛表面を100Aの交流アークで加工し、その表面を電子顕微鏡で観測した例である。同図においても、大量のナノカーボン、特に多層カーボンナノチューブが表面に形成されていることがわかる。この堆積物中には、カーボンナノ粒子なども含まれていた。同試料を用い、二極管構造の蛍光発光管で電子を放出させ、蛍光面に照射したところ、蛍光面が発光することを自視で観測した。ここで、黒鉛板の代わりに、活性炭又はアモルファスカーボン又は触媒金属を含有した黒鉛などを用いた場合の結果や、特定ガスを使用した場合の効果は、図8の場合と同様であった。

【0064】上記の実施例では、黒鉛(第2電極)を表面に形成した板アーケ材2として黒鉛板を使用した(即ち、基材が第2電極を兼用している)例を示したが、金属板の上にベタバターン又はパターン化した黒鉛層を設けた(即ち、基材と第2電極が別体に形成される)ものを使用することも可能である。

【0065】また、ガラス基板やセラミック基板等の绝缘板の上にベタバターン又はパターン化した黒鉛層を設けたものを使用することも可能である。この绝缘板を使用する場合には、更に、绝缘板と黒鉛層の間に、ベタバターン又はパターン化した金属(アルミニウム等)のアーケ放電時に蒸発しない金属)層を設けてもよい。绝缘板を使用すれば、黒鉛板等を使用するよりも、製造が容易であり、コスト面でも低廉である。

【0066】更に、金属層は、例えば、スクリーン印刷法等により厚膜で形成したり、CVD法やマスク蒸着法等により薄膜で形成することが可能である。この金属層は、電子放出源としてナノカーボンを使用する際に、ナノカーボンに電位を印加して電子放出を行わせるための配線層として利用できる。

【0067】更にまた、触媒金属15は、ベタバターン又はパターン化したものを使用することが可能である。黒鉛層及び金属層については、ベタバターンでもよいが、触媒金属15のパターンに準じてパターン化したものを使用することも可能である。この触媒金属15は、例えば、CVD法やマスク蒸着法等により薄膜で形成することが可能である。

【0068】上記の実施例では、基材(板アーケ材2)上のナノカーボンをそのまま利用する例を示したが、基材(板アーケ材2)から分解・精製して、単体のナノカーボンとして使用することも勿論可能である。上記の実施例では、板アーケ材2とトーチ電極10との角度は、直角の例を示したが、直角に限定されず、ナノカーボンの製造に支障のない任意の角度でよい。

10 15 20 25 30 35 40 45 50

【0069】本発明の製造方法によって製造したナノカーボンは、水素等の吸収体に利用できる。本発明の製造方法によって製造したナノカーボンは、二次電池電極への混合物、二次電池電極、燃料電池電極への混合物、二次電池電極に利用できる。本発明の製造方法によって製造したナノカーボンは、ゴム、プラスチック、樹脂、セラミックス、鉄鋼、コンクリートなどへの混合物として利用できる。該ナノカーボンをこれらの材料に混合することにより、強度、熱伝導性、導電性などを改善できる。

【0070】本発明の製造方法によって製造したナノカーボンは、すずの中に多量のナノチューブ、特に多層カーボンナノチューブが含まれているという特徴がある。また、すずの中に多層ナノチューブと同時に、ナノホーンも含まれているという特徴がある。同様に、カーボンナノ粒子なども含まれているという特徴がある。

【0071】ここで、ナノホーンとは、グラファイトシートを円錐状に丸めた形状を持ち、先端も円錐状に閉じているカーボンナノ粒子を示す(文献「Pore structure of single-wall carbon nanohorn aggregates/K.Murata, K.Kaneko, F.Kokai, K.Takahashi, M.Yudasaka, S.Iijima/Chem. Phys. Lett., vol. 331, pp.14-20(2000)」参照)。

【0072】【発明の効果】本発明によれば、ナノカーボンの極めて容易な製造方法及び製造装置を提供することができる。また、製造が容易で、かつ、連続大量生産が可能なナノカーボン及びそれを用いた電子放出源(電子放出源用基板)の製造(パターン化)方法及び製造(パターン化)装置を提供することができる。更にまた、任意の一箇所又は複数箇所に任意のパターン状にナノカーボン群を容易に製造する方法及び装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】  
【図1】ナノカーボンの製造(パターン化)装置の概略を示す図である。

【図2】図1のナノカーボンの製造(パターン化)装置の部分拡大断面図である。

【図3】特定の箇所にナノカーボンを形成(パターン化)する方法の一例を示す図である。

【図4】図3の方法により成長したナノカーボンを示す図である。

【図5】特定の箇所にナノカーボンを形成(パターン化)する方法の他の例を示す図である。

【図6】図5の方法により成長したナノカーボンを示す図である。

【図7】図6の点線部分の拡大図である。

【図8】直流アーケート射でN<sub>x</sub>Y金属を含有した黒鉛表面に加工形成したナノカーボンを示す図である。

【図9】交流アーケート射で純黒鉛表面に加工形成したナノカーボンを示す図である。

(9)

特開2002-220215

15

16

## 【符号の説明】

1…アークトーチ、  
2…被アーク材、  
3…水冷ベンチ、  
4…アーク、  
5…電源、  
6…ガスポンベ、  
7…ガス調整器及び流量計、  
8…ガス調整器及び流量計。

\* 8…アークトーチの先端部。

9…アークトーチのノズル。

10…トーチ電極、

11…電極ホルダ、

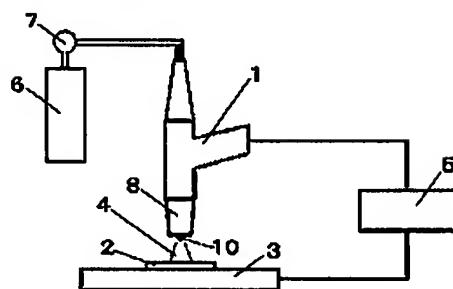
12…被包ガス、

13…マスク、

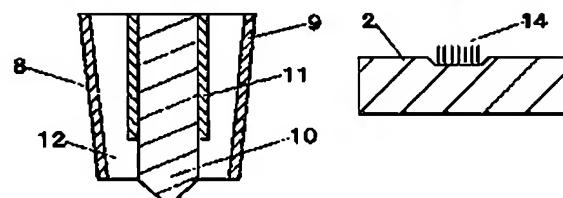
14…ナノカーボンの成長箇所、

15…触媒金属。

【図1】

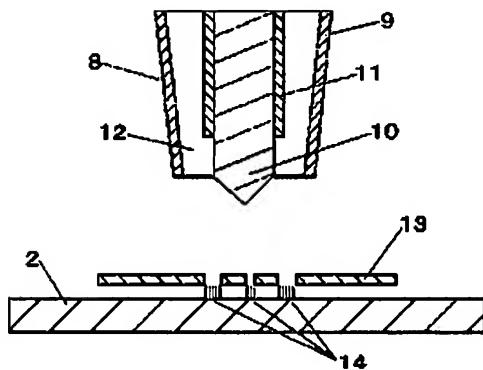


【図2】

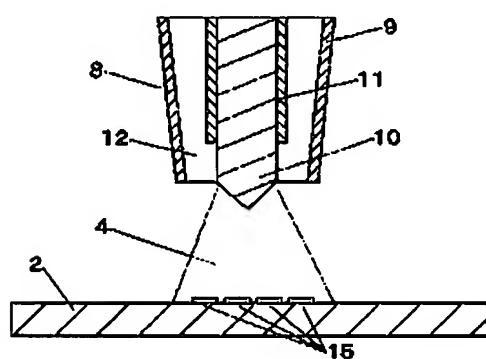


【図7】

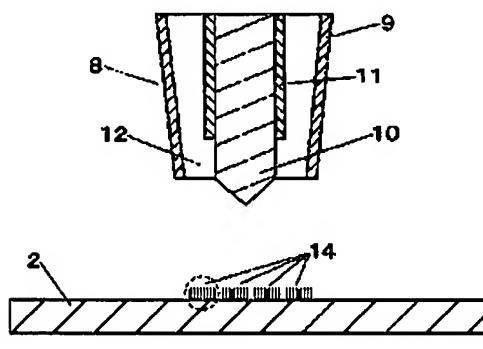
【図4】



【図5】



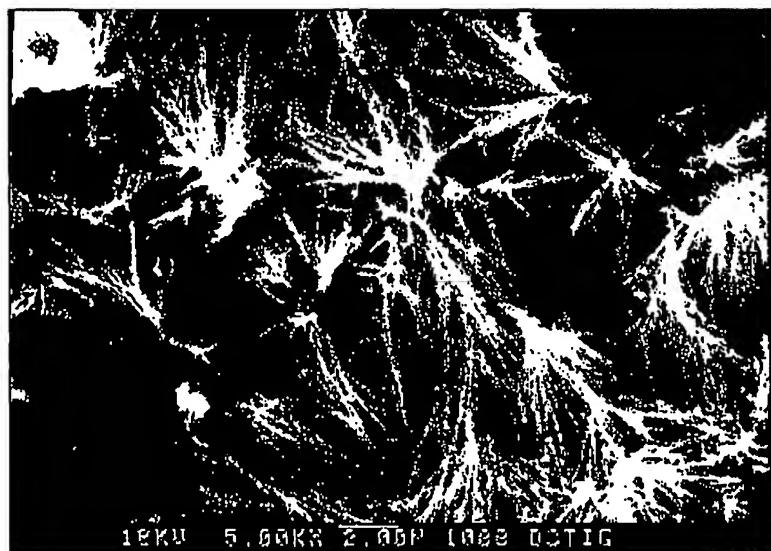
【図6】



(10)

特開2002-220215

【図8】



【図9】



---

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 茂生  
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

\* F ターム(参考) 4G046 CA00 CB01 CC09 CC10  
5C031 DD17 DD19

\*

(11)

特開2002-220215

(54)【発明の名称】 ナノカーボンの製造方法及びその方法を用いて製造されたナノカーボン、ナノカーボンの製造装置、ナノカーボンのパターン化方法及びその方法を用いてパターン化されたナノカーボン基材及びそのパターン化されたナノカーボン基材を用いた電子放出源